

Patent
Patent Number: 10113273
Application No.: DE10113273 DE
Date Filed: 20010316
Title:
Issue Date: 20020919

[INVENTOR]
Name: Grefenstein; Achim
City: Dr., 67122 Altrip
Country: DE

[INVENTOR]
Name: Klenz; Rainer
City: 67454 Haßloch
Country: DE

[ASSIGNEE]
Name: BASF AG
City: 67063 Ludwigshafen
Country: DE
/Intl. Class: B29C04514
Intl. Class: B29C04318
Intl. Class: B29C07000
Intl. Class: B60R01302
Intl. Class: B60K03500
Intl. Class: B32B02736

[ABSTRACT]

Verfahren zur Herstellung von Verbundformteilen, bei dem man a) eine Ein- oder Mehrschichtfolie in ein Werkzeug einlegt, b) die gegebenenfalls tiefgezogen oder thermogeformt ist oder wird, c) diese Folie im Spritzguss- oder im Pressverfahren mit einem schmelzförmigen Kunststoffmaterial, das ein porenbildendes Treibmittel und Fasermaterial enthält, hinterspritzt bzw. hinterpresst und d) das Verbundformteil dem Werkzeug entnimmt.

[DETAILS]

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Verbundformteilen mit einer Folienbeschichtung, die so erhältlichen Verbundformteile und deren Verwendung als Karosserieinnen- oder außenbauteile, als Bauteile für den Schiffs- und Flugzeugbau oder als Bauteile für Haushalts- oder Elektrogeräte.

Verbundformteile aus einer mit einer Folie versehenen Kunststoffmasse sind dem Fachmann bekannt. Anstelle Kunststoffbauteile mit einer Folie zu kaschieren oder zu bekleben, geht man heutzutage auch in industriellen Anwendungen verstärkt dazu über, die Folien unmittelbar im

Formgebungswerkzeug mit der Kunststoffformmasse zu hinterspritzen, -pressen oder -schäumen (A. Grefenstein, "Folienhinterspritzen statt Lackieren, Neue Technik für Karosseriebauteile aus Kunststoff" in Metalloberfläche, 10/99, 53. Jahrgang, Carl Hanser Verlag, München, 1999). Auf diese Weise gelangt man in einem Arbeitsgang zum gewünschten

Verbundformteil, ohne dass es weiterer Prozessschritte bedürfte.

Beispielsweise wird in der DE-A 199 28 774 ein Verfahren beschrieben, bei dem Mehrschichtfolien im Spritzgussverfahren mit Thermoplastmaterialien hinterspritzt werden. Über die Verwendung von Mehrschichtfolien ist es möglich, die Bauteile mit einem Dekor und gegebenenfalls auch einer Schutzschicht zu versehen, so dass eine nachträgliche Lackierung entfallen kann. Man erhält Verbundformteile, die sich durch eine gute Steifigkeit und eine hohe Bruchspannung auszeichnen und z. B. als Komponenten für den Karosseriebau in Frage kommen. Diese zumeist großflächigen Bauteile haben jedoch ein relativ hohes Eigengewicht, was sie insbesondere für Karosseriedachbauteile fallweise als unvorteilhaft erscheinen lässt. Außerdem können solche Bauteile in Abhängigkeit von der Richtung ein unterschiedliches mechanisches Belastungsverhalten zeigen. Gleiches trifft auf die thermische Längenausdehnung – eine insbesondere im Automobilbau kritische Größe – zu, die üblicherweise als CTE-Wert (Coefficient of Thermal Elongation nach DIN 53752) wiedergegeben wird.

Insbesondere bei faserverstärkten Spritzgussbauteilen wie auch bei faserverstärkten folienhinterspritzten oder folienhinterpressten Verbundformteilen lässt sich manchmal ein Verzug des gesamten Bauteils feststellen, der zur völligen Unbrauchbarkeit des Bauteils führen kann (s.

a. Technische Information 05/99, BASF AG), beispielsweise wenn hohe Passgenauigkeiten gefordert sind wie im Karosserie- oder Gehäusekomponentenbau.

Die EP-A 995 667 offenbart mit Polyurethan hinterschäumte Verbundformteile und ein Verfahren zu deren Herstellung. Hinterschäumte Verbundformteile haben jedoch ein nicht für alle Bauteilanwendungen geeignetes Eigenschaftsprofil. Insbesondere wäre es wünschenswert, eine bessere Folienhaftung und damit eine höhere Wärmeformbeständigkeit des Bauteils sowie ein werkstoffliches Recycling des Gesamtverbundes zu erreichen. Anders als beim Hinterspritzverfahren treten im Schäumwerkzeug geringere Drücke, die im allgemeinen im Bereich von 3 bis 10 bar liegen, auf. Diese reichen in der Regel jedoch nicht aus, Oberflächenfehler nach dem Thermoformen der Folie auszubügeln. Außerdem lassen sich häufig ohne spezielle Zusatzmaßnahmen wie die Beflammlung der Folie oder die

Verwendung von Klebemitteln Haftungsprobleme zwischen Folie und Hinterschäummasse nicht vermeiden (s. a. EP-A 995 667).

Auch das Verfahren zur Herstellung von Verbundformteilen gemäß DE-A 19 42 494, bei dem z. B. eine PVC-Folie im Spritzgusswerkzeug tiefgezogen und anschließend mit einer Kunststoffformmasse enthaltend ein Treibmittel hinterspritzt wird, ist auf einen Haftvermittler oder ein Schweißhilfsmittel angewiesen, um eine ausreichende Haftung zwischen Folie und Hinterspritzmaterial zu erhalten.

Aus der WO 99/63019 ist bekannt, dass sich Bauteile aus Thermoplastischen Elastomeren mit einer besonders feinporigen Struktur erzeugen lassen, indem man beispielsweise Kohlendioxid oder Stickstoff in überkritischer Form als Treibmittel einsetzt. Verbundformteile und deren Herstellung werden allerdings nicht erwähnt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Verbundformteile verfügbar zu machen, die sich durch ein einheitliches/isotropes thermisches und mechanisches Eigenschaftsprofil auszeichnen, auf einfache Art und Weise, insbesondere auch im Rahmen einer Serienfertigung, herstellbar und hinsichtlich Steifigkeit und Bruchverhalten herkömmlichen Bauteilen überlegen sind. Des weiteren sollten Verbundformteile erhalten werden, die in ihrem folienseitigen Erscheinungsbild allen Anforderungen an eine so genannte Class-A Oberfläche genügen.

Demgemäß wurden Verbundformteile gefunden, die dadurch erhalten werden,
dass man a) eine Ein- oder Mehrschichtfolie in ein Werkzeug einlegt,
b)
die gegebenenfalls tief gezogen oder thermogeformt ist oder wird, c)
diese Folie im Spritzguss- oder im Pressverfahren mit einem schmelzförmigen Kunststoffmaterial hinterspritzt bzw. hinterpresst, wobei das Kunststoffmaterial ein porenbildendes Treibmittel und Fasermaterialien enthält, und d) das Verbundformteil dem Werkzeug entnimmt.

Als Folien kommen sowohl ein- als auch zwei- oder mehrschichtige Folien in Frage. Bevorzugt wird auf zwei- oder mehrschichtige Folien, d. h. auf Verbundschichtfolien zurückgegriffen.

Geeignete Einschichtfolien werden z. B. aus Mischungen aus Polyamiden und Polyethylenionomeren, z. B. Ethen/Methacrylsäure- Copolymeren enthaltend beispielsweise Natrium-, Zink- und/oder Lithiumgegenionen (u. a. unter der Handelsmarke Surlyn® der Fa. DuPont erhältlich), oder aus Copolyestern gebildet. Es können aber auch alle weiteren gängigen Einschichtfolien wie

PVC-, ABS-, ASA-Polyester oder Polycarbonat-Folien eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Verbundschichtfolien, die sich zusammensetzen aus,
in dieser Reihenfolge, mindestens einer Substratschicht (1),
gegebenenfalls mindestens einer Zwischen- oder Dekorschicht (2), und
mindestens einer transparenten Deckschicht (3).

Die Substratschicht (1) enthält üblicherweise thermoplastische Polymerisate wie ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate. Polycarbonate, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder Mischungen dieser Polymeren. Bevorzugt werden für die Substratschicht ASA-Polymerisate eingesetzt. Des weiteren wird bevorzugt auf Blends aus ASA- und/oder ABS-Polymerisaten mit Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat zurückgegriffen.

Unter ASA-Polymerisate werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate verstanden, bei denen Ppropfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und Acrylnitril vorliegen. Im Handel sind ASA- Polymerisate z. B. unter dem Namen Luran®S (BASF AG) erhältlich.

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% an weiteren aromatischen Dihydroxyverbindungen. Kommerziell erhältlich sind z. B. die Polycarbonate Makrolon® (Bayer AG) und Lexan® (GE Plastics B.V.). Es kommen auch Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und z. B. Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon bzw. 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexyl, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen, in Frage. Letztgenanntes Copolycarbonat ist kommerziell unter dem Handelsnamen Apec®HT (Bayer AG) erhältlich. Die Polycarbonate können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Als Mischungsbestandteil, insbesondere in einer ASA-Substratschicht, liegen Polycarbonate üblicherweise in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, vor. Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Rissbeständigkeit der Verbundschichtfolien.

Anstelle von ASA-Polymerisaten bzw. deren Blends mit Polycarbonaten oder

auch zusätzlich zu diesen kann die Substratschicht (1) auch aufgebaut sein

aus ABS-Polymerisaten (hierbei handelt es sich u. a. um schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril- Polymerisate, bei denen Propfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadienkautschuken in einer Copolymermatrix aus Styrol und Acrylnitril vorliegen), Mischungen aus Poly(meth)acrylaten und SAN-Polymerisaten, die mit Polyacrylatkautschuken schlagzäh modifiziert sind,

z. B. Terlux® (BASF AG), Polycarbonaten, Polyester, wie Polybutylenterephthalat (PBT) (z. B. Ultradur, BASF AG) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyamiden (Ultramid®, BASF AG), Polyetherimide (PEI), Polyetherketone (PEK), Polyphenylensulfide (PPS),

Polyphenylenether oder Blends dieser Polymere. Die vorgenannten Polymerwerkstoffe sind im allgemeinen bekannt und finden sich beispielsweise in H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften,

VDI-Verlag, Düsseldorf (1992), beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Substratschicht (1) aus

ASA-Polymerisaten, Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten, aus ABS-Polymerisaten, Polycarbonaten, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamiden oder Blends aus ASA-Polymerisaten und

Polybutylenterephthalat gebildet. Besonders bevorzugt enthält die Substratschicht (1) eine Formmasse aus ASA- Polymerisaten oder Mischungen

aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten. Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen.

Die Schichtdicke der Substratschicht (1) beträgt vorzugsweise 100 bis 2000

m, insbesondere 150 bis 1500 m und besonders bevorzugt 200 bis 1000 m.

Die Substratschicht (1) kann ferner als Zusatzstoffe solche Verbindungen

enthalten, die für die beschriebenen (Co)polymerisate sowie deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Effektfarbmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität oder zum Anheben der

Hydrolyse- oder Chemikalienbeständigkeit, sowie insbesondere Schmier- und/oder Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind.

Die Verbundschichtfolien können des weiteren eine Zwischenschicht (2) aus

thermoplastischen und/oder duroplastischen Kunststoffen, gegebenenfalls

mit weiteren Zusatzstoffen, aufweisen. Die Zwischenschicht (2) wird auch

als Farbträger- oder Dekorschicht eingesetzt. Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. die Polyalkyl- und/oder - arylester der (Meth)acrylsäure, auch in schlagzäh modifizierter Form, Poly(meth)acrylamide oder Poly(meth)acrylnitril, auch Acrylharze genannt, des weiteren ABS- Polymerisate, Styrol/Acrylnitril-Polymerisate (SAN), Polycarbonate, Polyester, z. B. Polyethylen- oder Polybutylen-terephthalat, Polyamide, insbesondere amorphes Polyamid, z. B. Polyamid 12, Polyethersulfone, thermoplastische Polyurethane, Polysulfone, Polyvinylchlorid oder ASA-Polymerisate. Auch Blends der vorstehenden (Co) polymerisate sind geeignet, z. B. Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten, wie vorstehend für die Substratschicht (1) beschrieben. Auch thermoplastische Polyurethane, insbesondere witterungsbeständige aliphatische Polyurethane, z. B. das Handelsprodukt Elastollan (Fa. Elastogran, Lemförde) (s. a. Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band 7, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1983, Seiten 31 bis 39), kommen als Folienwerkstoffe in Betracht. Bevorzugt wird auf Acrylharze, Polycarbonate und/oder Styrol(co)polymere zurückgegriffen.

Die Zwischenschicht ist bevorzugt aus schlagzähem Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonaten oder den vorstehend für die Substratschicht (1) beschriebenen ASA-Polymerisaten oder deren Blends mit Polycarbonaten aufgebaut.

Geeignete schlagzäh modifizierte Poly(meth)acrylate sind beispielsweise beschrieben bei M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Polymethylmethacrylate sind dem Fachmann im übrigen bekannt und z. B. unter den Handelsmarken Lucryl® (BASF AG) und Plexiglas® (Röhm GmbH) erhältlich.

Als Dekorschicht kann die Zwischenschicht (2) über Effektfarbstoffen verfügen. Dieses sind beispielsweise Farbstoffe, Effektfarbstoffe, Metallflocken oder Pigmente. Als Farbstoffe oder Pigmente kommen organische oder anorganische Verbindungen in Betracht. Als organische Pigmente seien Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente) sowie Flüssigkristallpigmente genannt. Als anorganische Pigmente sind ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente geeignet.

In einer weiteren Ausführungsform verfügt die Substratschicht (1) alleine oder zusammen mit einer gegebenenfalls vorliegenden

Zwischenschicht (2) über die vorgehend genannten Effektfarbstoffe.

Die Schichtdicke der Dekorschicht (2) liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 50 bis 500 und besonders bevorzugt von 100 bis 400 m.

Die Deckschicht (3) ist in der Regel transluzent, bevorzugt transparent.

Sie setzt sich zusammen aus Poly(meth)acrylatpolymerisaten, schlagzähem Poly(meth)acrylat, insbesondere schlagzähem Polymethylmethacrylat, Fluor(co)polymeren wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), ABS-Polymerisaten, Polycarbonaten, Polyethylenterephthalat, amorphem Polyamid, Polyethersulfonen, Polysulfonen oder SAN-Copolymerisaten oder deren Mischungen. Insbesondere enthält die Deckschicht Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat oder Polycarbonate, bevorzugt Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat, PVDF oder deren Mischungen. Die Polymere bzw. deren Mischungen werden in der Regel so gewählt, dass sie zu einer transparenten Deckschicht führen.

In einer weiteren Ausführungsform geht die Deckschicht zurück auf eine strahlungshärtbare Masse, die ionisch sowie insbesondere radikalisch härtbare funktionelle Gruppen enthält. Die radikalisch strahlungshärtbare Deckschicht enthält bevorzugt i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen oder ii) Mischungen dieser Polymere mit ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen oder iii) Mischungen aus thermoplastischen Polymeren ohne ethylenisch ungesättigte Gruppen mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Als ethylenisch ungesättigte Gruppen im Polymer i) kann z. B. auf Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder (Meth)acrylsäurereste zurückgegriffen werden. Geeignete Polymere i) können auf Polyester, Polyethers, Polycarbonaten, Polyepoxiden oder Polyurethanen basieren.

Als ethylenisch ungesättigte niedermolekulare Verbindungen kommen beispielsweise Alkyl(meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, Vinylaromate wie Vinyltoluol oder Styrol, Vinylester wie Vinylstearat oder Vinylacetat, Vinylether wie Vinylmethylether, Acrylnitril oder Methacrylnitril in Frage.

Geeignete gesättigte thermoplastische Polymere stellen z. B. Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polystyrol (HIPS), Polycarbonat oder Polyurethane dar.

Die strahlungshärtbare Masse kann als weitere Bestandteile Photoinitiatoren, Verlaufsmittel oder Stabilisatoren, z. B. UV-Absorber und Radikalfänger, enthalten.

Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt mit energiereicher Strahlung, z. B. UV-Licht oder Elektronenstrahlung, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen.

Wegen weiterer Details hinsichtlich der Zusammensetzung der strahlungshärtbaren Deckschicht sowie deren Herstellung wird hiermit ausdrücklich auf die WO 0063015 verwiesen.

Des weiteren kann sich eine Haftsicht aus einem Haftvermittler mit einer

Schichtdicke von im allgemeinen 5 bis 400, insbesondere 5 bis 100 m an

die äußere Fläche der Substratschicht anschließen. Der Haftvermittler dient dazu, eine feste Verbindung mit einem gewählten Substrat herzustellen, das unter der Substratschicht zu liegen kommt (beispielsweise durch Hinterspritzen). Die Haftsicht wird dann verwendet, wenn die Haftung dieses weiteren Substrats mit der Substratschicht unzureichend ist (beispielsweise bei Polyolefinsubstraten)

Geeignete Haftvermittler sind dem Fachmann bekannt. Beispiele geeigneter

Haftvermittler sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zur Kopplung an Polyethylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polypropylene zur Kopplung an Polypropylen. In beiden Fällen wird nach gängiger Meinung die Haftung durch das Einbringen polarer Gruppen in die unpolaren Polyolefine erreicht.

Die Verbundschichtfolien werden u. a. durch Adapter- oder Düsencoextrusion

der Komponenten, vorzugsweise in einem einstufigen Prozeß, hergestellt.

Die Düsencoextrusion findet sich z. B. in der EP-A2- 0 225 500 erläutert,

das Adaptercoextrusionsverfahren in dem Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag

Düsseldorf, insbesondere in dem Beitrag von Dr. Netze. Weiterhin können

die Verbundschichtfolien durch Aufeinanderkaschieren der einzelnen Folienschichten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Eine Dreischichtfolie kann aber auch ausgehend von einer

Verbundschichtfolie

aus den zwei Schichten (2) und (3) hergestellt werden, indem diese nachträglich mit einer Substratschicht (1) versehen wird.

Die Ein-, Zwei-, Drei- oder Mehrschichtfolie kann als solche oder in tiefgezogener oder thermogeformter Form in das Formwerkzeug eingelegt

werden. Es ist auch möglich, den Tiefzieh- oder Thermoformprozess erst im Hinterspritz- bzw. Hinterpresswerkzeug vorzunehmen. Des weiteren ist es möglich, die Oberfläche der Folie beim Hinterspritzen oder -pressen oder auch beim Tiefzieh- oder Thermoformvorgang durch die Wahl einer geeigneten Werkzeugoberfläche mit einer Dekorstruktur, z. B. einer Narbung, zu versehen. Diese Oberflächenstrukturierung kann selbstverständlich auch in einem separaten Schritt erfolgen.

Geeignete Kunststoffmaterialien stellen alle bekannten thermoplastischen Formmassen dar.

Bevorzugt werden als Kunststoffmaterialien thermoplastische Formmassen auf der Basis von ASA-, ABS- oder SAN-Polymerisaten, Poly(meth) acrylaten, Polyethersulfonen, Polybutylenterephthalat, Polycarbonaten, Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) oder deren Mischungen eingesetzt.
Bevorzugt sind Blends aus ASA- und/ oder ABS-Polymerisaten mit Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat, insbesondere Blends aus ASA- Polymerisat mit Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat sowie Polycarbonat/Polybutylenterephthalat-Mischungen. Grundsätzlich bevorzugt sind amorphe Thermoplaste.

Die genannten Kunststoffmaterialien sowie deren Mischungen können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Hilfsstoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Effektfarbstoffe, z. B. Pigmente wie Titandioxid, oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren, z. B. gegen Lichteinwirkung, oder Antistatika.

Als teilchenförmige Füllstoffe können zudem Ruß, Holzmehl, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, gepulvertes Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin verwendet werden.

Das zum Hinterspritzen oder Hinterpressen verwendete Kunststoffmaterial enthält Fasern, worunter vorliegend auch plättchenförmige Produkte zu verstehen sind, vorzugsweise z. B. faserverstärktes ABS-Polymerisat oder eine faserverstärkte PBT/ASA- Mischung. Die Fasern liegen in dem Kunststoffmaterial im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Formmassengewicht, vor.

Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff-, Aramid-, Stahl oder Glasfasern, Aluminium-Flakes, Schnittglas oder Glasseidenrovings genannt. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Des weiteren können als Fasern Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf eingesetzt werden.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und/oder einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen im Bereich von 6 bis 30, bevorzugt im Bereich von 10 bis 17 m. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple), üblicherweise mit einer Länge von 1 bis 30 mm, bevorzugt mit einer Länge von 3 bis 15 mm, oder Kurzglasfasern mit einer Länge von in der Regel 0,2 bis 0,4 mm eingesetzt werden. Insbesondere wenn das Kunststoffmaterial ABS-Polymerisat enthält oder aus diesem besteht, werden Langglasfasern eingesetzt.

Als porenbildende Treibmittel kommen chemische wie auch physikalische Treibmittel in Betracht.

Geeignete chemische Treibmittel stellen grundsätzlich solche Verbindungen dar, die unter Wärme- oder Katalysatoreinwirkung oder bei Bestrahlung mit energiereicher Strahlung flüchtige Bestandteile abspalten. In den meisten Fällen wird die Treibmittelzersetzung thermisch induziert (s. a. G. Trausch, "Physikalisch und chemisch getriebene Thermoplastschäume, Grenzen der Verfahren und Anwendungen" in "Schäume aus der thermoplastischen Schmelze", VDI-Verlag, Düsseldorf, 1981, Seiten 1 bis 16). Das Treibmittel ist üblicherweise so zu wählen, dass Zersetzung bevorzugt erst nach oder während des Eintrags des schmelzförmigen Kunststoffmaterials in das Formwerkzeug eintritt.

Exemplarisch seien als geeignete chemische Treibmittel organische Verbindungen wie Azoverbindungen, z. B. Azodicarbonyldiamid (unter der Marke Luvopor®, BASF AG, im Handel erhältlich), Sulfohydrazide, z. B. p-Toluolsulfonsäurehydrazid, wie das Handelsprodukt Porofor® (Bayer AG), oder 4,4-Oxybis(benzolsulfohydrazid), wie das Handelsprodukt Genitron® (Bayer AG), Semicarbazide, z. B. p-Toluolsulfonylsemicarbazid, Zitronensäure und deren Ester (unter der Marke Hydrocerol® HK, Boehringer Ingelheim, im Handel erhältlich), Peroxoverbindungen, (z. B. der Marke Luperoxe®, Fa. Akzo), Triazinverbindungen wie 2,4,6-Trihydrazino-1,3,5-

triazin, Tetrazolverbindungen wie 5-Phenyltetrazol,
Tetraminverbindungen
wie Dinitroseptamethylentetramin oder Mischungen der vorgenannten
Verbindungen sowie anorganische Verbindungen wie Alkali- oder
Erdalkalcarbonate oder -bicarbonate, z. B. Kalziumcarbonat oder
Natriumcarbonat (Soda), oder deren Mischungen genannt.
Selbstverständlich
können auch beliebige Mischungen aus organischen und anorganischen
Treibmitteln eingesetzt werden. Geeignete Treibmittel finden sich
ebenfalls bei H. Saechting, Kunststofftaschenbuch, Carl Hanser
Verlag,
München, 27. Aufl., 1998, Seiten 271, 532 und 767 bis 768 beschrieben,
worauf hiermit ausdrücklich verwiesen wird. Die beschriebenen
chemischen
Treibmittel spalten je nach Art Stickstoff, Sauerstoff oder
Kohlendioxid
ab. Die Zersetzungstemperaturen liegen für diese Verbindungen im
allgemeinen im Bereich von 90 bis 285°C.

Das chemische Treibmittel liegt im Kunststoffmaterial vor der
Zersetzung
üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von
0,5
bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Formmassengewicht, vor. Die
Menge an
Treibmittel bestimmt sich im übrigen auch nach der Art des
Treibmittels,
d. h. nach dessen Kapazität zur Freisetzung flüchtiger Bestandteile,
sowie
nach dem für die jeweilige Anwendung gewünschten Aufschäumgrad.

Des weiteren können den Treibmitteln, falls erforderlich, zur
Verbesserung
der Homogenität der Porenbildung Nukleierungsmittel zugegeben werden.
Geeignete Nukleierungsmittel sind z. B. feinteilige Silikate
(SiO₂), organische Bromverbindungen, Metalloxide, z. B.
Zinkoxid oder Magnesiumoxid, Metallsalze, Bornitrid sowie besonders
bevorzugt Talkum, welches z. B. auch bei der Herstellung von
Polystyrolschaum (Markenname Styrodur® der BASF AG) eingesetzt wird
(s. a.).
K.-D. Kolossow, "Extrusion von geschäumten Halbzeug mit
Einschneckenextrudern" in "Handbuch der Kunststoff-
Extrusionstechnik",
Carl Hanser Verlag, München, 1986, Seiten 423 bis 465, oder
Kunststoff-
Handbuch, Polystyrol, Band 4, Becker und Braun. Hrsg., Carl Hanser
Verlag,
München, 1996, Seiten 588 bis 603). Selbstverständlich können auch
Mischungen der vorgenannten Nukleierungsmittel eingesetzt werden.

Auch die höhermolekularen Zersetzungprodukte von chemischen
Treibmitteln
können als Nukleierungsmittel fungieren.

Geeignete Zugabemengen an Nukleierungsmittel liegen im allgemeinen
im
Bereich von 0,05 bis 10, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%,

bezogen auf das Gesamtgewicht an zu schäumenden Polymer.

Das chemische Treibmittel kann z. B. flüssig oder in Form eines Pulvers, Granulats oder Pellets zusammen mit dem Kunststoffmaterial in die Plastifiziereinheit gegeben werden. Ebenfalls möglich ist es, das Treibmittel als Masterbatch mit dem Kunststoffmaterial zu vermengen. Die dem Masterbatch zugrunde liegende Kunststoffformmasse ist bevorzugt mit dem Kunststoffmaterial für das Verbundformteil identisch, zumindest jedoch partiell oder vollständig verträglich, d. h. es findet keine vollständige Phasentrennung statt (s. a. Kunststoff-Handbuch, Die Kunststoffe, Band 1, Becker und Braun, Hrsg., Carl Hanser Verlag, München, 1990, Seiten 134 und 135). Die Treibmittelzugabe kann kontinuierlich oder chargenweise sowie über separate Mischer oder Dosierstationen oder im Fall von flüssigen Treibmitteln über separate Dosierpumpen erfolgen.

Die Verarbeitung der treibmittelhaltigen Kunststoffschmelze ist auf allen handelsüblichen Spritzgießmaschinen und Extrudern möglich.

Vorteilhafter

Weise werden Verschlussdüsen eingesetzt, die verhindern, dass das Treibmittel bereits in der Meteringzone zum Aufschäumen der Schmelze führt. Um ein Schäumen im Einzugsbereich der Plastifiziereinheit zu unterbinden, wird im allgemeinen die Temperatur in diesem Bereich unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels gewählt, sofern die

Zersetzung thermisch induziert wird. In der Kompressionszone kann die MasseTemperatur dagegen bereits derart gewählt sein, dass flüchtige Bestandteile freigesetzt werden. Besonders vorteilhaft tritt die Zersetzung des Treibmittels allerdings erst im Formwerkzeug auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, beim Hinterspritzverfahren mit einer möglichst hohen Einspritzgeschwindigkeit zu arbeiten. Weiterhin vorteilhaft ist es, insbesondere mit Blick auf möglichst leichte Bauteile, auf eine Nachdruckphase zu verzichten.

Für das Hinterspritz- wie das Hinterpressverfahren können auch physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Ethanol, Dimethylether, n-Butan, n-Pantan, die verzweigkettigen Pentanverbindungen und Cyclopantan sowie die so genannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie R 11, R 12, R 12 B1, R 12 B2, R 13, R 13 B1, R 14, R 21, R 22, R 23, R 32, R 112, R 133 oder R 114 (Notation gemäß DIN 8962). Des weiteren kommen Stickstoff und Kohlendioxid, auch in überkritischer Form, in Betracht. Es

können auch beliebige Mischungen an physikalischen Treibmitteln eingesetzt werden. Sehr gute Ergebnisse werden mit überkritischem Kohlendioxid erzielt.

Beim Hinterspritzverfahren geht man bevorzugt so vor, dass das chemische Treibmittel entweder dem Hinterspritzmaterial gemeinsam mit den Glasfasern im Dosiertrichter beigemischt oder nach der Glasfaserzugabe in einem stromabwärts gelegenen Bereich der Plastifiziereinheit zugegeben wird. Werden die Glasfasern erst während der Verarbeitung des Hinterspritzmaterials beigemischt, empfiehlt sich die Verwendung eines Doppelschneckenextruders in Kombination mit einem Kolbenspritzaggregat, wie bei Wobbe und Zimmet, Plastverarbeiter, 2001 (52), Seiten 52 bis 54, beschrieben.

Physikalische Treibmittel werden regelmäßig unter Druck in die Schmelze eindosiert, bevorzugt in flüssiger oder überkritischer Form, beispielsweise über eine Kolbenpumpe in die Meteringzone des Plastifizieraggregates. Beim Eintrag der Schmelze in das Formwerkzeug ist darauf zu achten, dass es entlang des Fließkanals nicht zu einem vorzeitigen Aufschäumen der Schmelze, z. B. durch Druckentlastung in einem divergenten Strömungsquerschnitt, kommt. Dieses gelingt in der Regel dadurch, dass man das Formwerkzeug samt Angussverteilersystem mit den üblichen Computersimulationsprogrammen (z. B. der Fa. Moldflow Corp., Wayland (US)) in geometrisch geeigneter Form auslegt.

Für das Hinterpressverfahren wird bevorzugt auf chemische Treibmittel zurückgegriffen, die sich zum größten Teil erst nach Eintrag in das Presswerkzeug zersetzen. Werden chemische Treibmittel eingesetzt, die sich thermisch induziert zersetzen, erfordert dieses regelmäßig eine exakte Temperaturführung im Plastifizieraggregat. Dieses gelingt vorzugsweise dann, wenn neben der Verwendung von hochgenauen Temperieraggregaten (die ZylinderTemperatur schwankt vorteilhafterweise nur im Bereich von max. +/− 3°C) die Verweilzeiten der Polymerschmelze im Plastifizieraggregat konstant gehalten werden. Stillstandzeiten sind demgemäß regelmäßig zu vermeiden.

Eine weitere Verfahrensvariante besteht daher in der Verwendung von chemischen Treibmitteln, welche sich nicht thermisch, sondern z. B. unter dem Einfluss von energiereicher Strahlung, z. B. von UV-Strahlung, zersetzen und dabei z. B. Stickstoff abspalten. Als geeignete Verbindungen kommen z. B. Hydrazide und Tetrazone ((N(R₂) N=NN(R₂) mit R = C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl oder Benzyl, wobei R in einer

Tetrazonverbindung unterschiedliche Bedeutungen annehmen kann) in Frage.

Solche Treibmittel werden erfindungsgemäß in Konzentrationen von 0,05 bis

5%, bezogen auf das Polymerge wicht, eingesetzt. Diese Ausführungsform bietet sich insbesondere bei den Hinterpressverfahren an. Die Applikation

der UV-Strahlung erfolgt günstigerweise nach Einlage des Schmelzestranges

in das Preßwerkzeug, beispielsweise unmittelbar bevor die Presse geschlossen wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens für das Hinterspritzen von Folien mit faserverstärktem Kunststoffmaterial werden

Kunststoff- und Fasermaterial sowie weitere Zusatzstoffe vor dem Hinterspritzvorgang in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine zusammengegeben, aufgeschmolzen und vermengt. In einer besonders geeigneten Ausführungsform weisen der Extruder oder die Spritzgießmaschine in der sich an die Kompressionszone anschließenden

Zone mindestens ein dispersives, bevorzugt ein distributives Mischelement

auf. Bevorzugt liegt hinter der Kompressionszone sämtliches Kunststoffmaterial in aufgeschmolzener Form vor. Bei Extrudern wird die

Kompressionszone auch als Übergangszone bezeichnet (s. a. Saechting, Kunststoff-Taschenbuch, 27. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1998, Seiten 244 bis 247).

Als distributive Mischelemente kommen beispielsweise Rauten- oder Stift-

bzw. Nockenmischarteile oder solche mit Durchbrüchen im Gewindegang in Frage. Geeignete Mischarteile finden sich auch in "Einfärben mit Kunststoffen", Hrsg. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1975, Seiten 261 bis 265 beschrieben. Bevorzugt wird als Mischelement auf einen gesonderten Mischarting zurückgegriffen, der zwischen

dem Gehäuse des Extruders bzw. der Spritzgießmaschine (auch Stator genannt) und der Schnecke (auch Rotor genannt) freilaufend um die Schnecke

angeordnet und mit sich in Umfangsrichtung erstreckenden Reihen von Durchlässen versehen ist, auch kurz Twente-Mixing-Ring genannt. Die Durchlässe können regelmäßige wie unregelmäßige geometrische Formen annehmen, sind im allgemeinen jedoch kreisrund oder oval gearbeitet.

Sie

können des weiteren ungeordnet oder in umlaufenden Kreisbahnen auf dem Mischarting angeordnet sein. Des weiteren kann die Schnecke, d. h. der Rotor, unter dem Mischarting Einbuchtungen aufweisen, die sowohl mit den Durchlässen des Mischartings zur Deckung gebracht werden als auch versetzt

zu diesen angeordnet sein können. Diese Einbuchtungen können in ihrer Umfangsform mit den Durchlässen im Mischarting übereinstimmen, können aber

auch in Größe und Form von diesen abweichen. Die Einbuchtungen weisen üblicherweise die Form von Teilausschnitten einer Kugel oder eines Ellipsoids auf, stellen also beispielsweise halbkugelförmige oder

halbellipsoide Einbuchtungen dar, wobei ein fließender Übergang von Rotoroberfläche und Einbuchtung gegenüber einem abrupten, scharfkantigen

Übergang bevorzugt ist. Besonders geeignete Ausführungsformen von Extrudern oder Spritzgießmischvorrichtungen enthaltend einen gesonderten,

Durchlässe aufweisenden Mischring finden sich auch in der EP 340 873 B1

und der DE 42 36 662 C2, die hiermit ausdrücklich in die vorliegende Offenbarung einbezogen werden, beschrieben.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der folienhinterspritzten Verbundformteile in einem mehrstufigen Prozess durch

a) Herstellen der Folie, insbesondere der Verbundschichtfolie mittels

Adapter- oder Düsen(co)extrusion von Deck-, Substrat- und gegebenenfalls

Zwischenschicht, wobei der gesamte Folienverbund entweder in einem einstufigen Prozeß oder durch Aufeinanderlaminieren der Einzelschichten

oder durch Aufbringen einer strahlungshärtbaren Deckschicht auf eine Ein-

oder Mehrschichtfolie hergestellt wird,

b) gegebenenfalls Thermoformen oder Tiefziehen der Verbundschichtfolie

in einem Formwerkzeug und

c) Hinterspritzen der Verbundschichtfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei man Kunststoffmaterial und Fasermaterial vor dem

Hinterspritzen in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine, die in

der sich an die Kompressionszone anschließenden Zone mindestens ein distributives Mischelement aufweisen, zusammengibt, aufschmilzt und vermenigt und wobei man das chemische Treibmittel gemeinsam mit den Glasfasern direkt zum Kunststoffmaterial oder nach der Glasfaserzugabe in

einem stromabwärts gelegenen Bereich zu der Plastifiziereinheit gibt.

Für das Hinterpressen kann z. B. auf das Quellflussverfahren, die Vorformmethode oder das Strangablegeverfahren zurückgegriffen werden. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und u. a. von Woite et al. in

Kunststoffe im Automobilbau: Rohstoffe, Bauteile, Systeme", VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1994, Seiten 280 bis 313, beschrieben.

Beim Quellflussverfahren wird die Schmelze bei geöffnetem Werkzeug durch

ein Heißkanalsystem in der unteren Werkzeughälfte in die horizontale Trennebene eingebracht. Je nach Größe des Bauteils sind auch mehrere Einspritzpunkte, die gegebenenfalls auch kaskadenartig eingesetzt werden

können, möglich.

Beim Strangablegeverfahren wird ein schmelzeförmiger Massestrang aus einem Extruder oder einem Spritzaggregat auf die untere Werkzeughälfte aufgetragen. Anschließend findet der Formgebungsprozess mit der an der oberen Werkzeughälfte befestigten Folie mittels Prägen statt.

Bei der Vorformmethode wird die in das Werkzeug eingebrachte schmelzeförmige Formmasse zunächst in eine günstige Pressform gebracht und sodann mit dem eigentlichen Oberwerkzeug zum Verbundformteil verarbeitet.

Das Treibmittel wird beim Hinterpressverfahren üblicherweise, ähnlich wie bereits für das Hinterspritzverfahren beschrieben, in der Plastifiziereinheit mit dem Kunststoffmaterial vermengt und liegt in dem in das Werkzeug eingeführten Schmelzekuchen bzw. -strang in der Regel homogen verteilt vor.

Beim Hinterpressvorgang der beschriebenen Verfahren liegen die Werkzeugtemperaturen im allgemeinen im Bereich von 20 bis 80°C. Die Temperatur des Kunststoffmaterials im Werkzeug hängt ab von dessen Schmelztemperatur und liegt im allgemeinen im Bereich von 200 bis 280°C.

Die beim Hinterpressen entstehenden Drücke liegen in der Regel im Bereich von 100 bis 300 bar.

In einer weiteren Ausführungsform wird das Hinterpressformwerkzeug als Ganzes zumindest für den Zeitraum des Schmelzeintrags bis zur vollständigen Werkzeugschließung in einer Druckkammer einem Druck ausgesetzt. Diese Verfahrensvariante bietet sich insbesondere beim Quellflussverfahren an, bei dem die Schmelze in der Regel in das nur um wenige mm Spaltweite aufweisende geöffnete Presswerkzeug eingespritzt wird. Ein entsprechend hoher Gegendruck in der Höhe des Dampfdruckes des Treibmittels bei Verarbeitungstemperatur verhindert so das frühzeitige Austreiben der flüchtigen Bestandteile des Treibmittels.

Die nach dem erfindungsmäßigen Verfahren erhältlichen Verbundformteile eignen sich z. B. als Karosserieinnen- oder außenbauteile, als Bauteile für den Schiffs- und Flugzeugbau oder als Bauteile für Haushalts- oder Elektrogeräte.

Gemäß den erfindungsgemäßigen Verfahren werden Verbundformteile erhalten, die ein weniger anisotropes mechanisches und thermisches Eigenschaftsprofil aufweisen, d. h. insbesondere in Bezug auf CTE-Wert, Bruchspannung, Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und Steifigkeit sehr gute

Werte unabhängig von der Prüfrichtung aufweisen. Beispielsweise lassen sich CTE-Werte im Bereich von 30 bis 60 $\times 10^{-6}$ 1/K und Bruchdehnungswerte im Bereich von 2 bis 3%, bevorzugt 2,5 bis 3%, bzw.

Steifigkeiten von 3000 bis 6000 MPa, bevorzugt 3500 bis 6000 MPa ohne weiteres z. B. mit ABS-Polymerisat als Hinterspritzkunststoffmaterial erzielen. Auch unter starker Temperaturbeanspruchung zeigen die erfundungsgemäßsen Verbundformteile keinen oder nahezu keinen Verzug. Dieses trifft auch auf großflächige Verbundformteile zu.

Auch mit teilkristallinen Kunststoffmaterialien wie Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Polyamid, die sich üblicherweise nicht oder

nur unter Vornahme gezielter Modifikationen, z. B. durch Verzweigung oder

durch leichte Anvernetzung der Molekülketten zur Erhöhung der Schmelzeviskosität (s. a. das geschäumte Polypropylen Profax®, Fa. Himont)

verschäumen lassen, können nach dem erfundungsgemäßsen Verfahren Verbundformteile erhalten werden, die alle vorgenannten Eigenschaften aufweisen und insbesondere zu einer Gewichtsreduzierung führen, dabei gleichzeitig sehr steif sind, deutlich geringeren oder keinen Verzug zeigen und über eine Class-A-Oberfläche verfügen.

Unter einer Class-A-Oberfläche im Sinne der Erfindung wird im folgenden

eine folienseitige Bauteilloberfläche verstanden werden, die hinsichtlich

der Häufigkeit und Größe von Fehlstellen, Glanz und Farbechtheit und -einheitlichkeit herkömmlichen hochwertigen lackierten Metallbauteilen,

wie sie im Automobilbau zur Anwendung kommen, mindestens gleichwertig sind. Beispiele

1. In eine Spritzgießmaschine KM 1500 (Krauss Maffei; Schneckendurchmesser 115 mm) wurden ein ABS-Polymerisat (Terluran® GP-22,

BASF AG) und als chemisches Treibmittel 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Spritzformmasse, an Hydrocerol® SK35 (Boehringer Ingelheim

KG) gravimetrisch eindosiert. Unmittelbar nach dem Aufschmelzen der Mischung wurde ein Glasfaserroving (R43SX6 der Fa. OCF) über eine Gehäuseöffnung von der Schnecke eingezogen (15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Spritzformmasse). Stromabwärts verfügte die Spritzgießmaschine über scherende Mischelemente, die die Glasfasern distributiv mit der Schmelze vermengten. Die Schmelzetemperatur in der Spritzgießmaschine lag im Bereich von 260°C, jedoch nicht darüber.

Die

erhaltene Schmelze wurde in ein Plattenwerkzeug (1200 \times 300 mm) mit

seitlichem Bandanguss hinter eine an eine Wandung des Formwerkzeugs angelegte coextrudierte Zweischichtfolie aus acrylbeschichtetem Luran® S

778TE (Deckschicht: Polymethylmethacrylat; Substratschicht ASA) gespritzt.

An den erhaltenen Verbundformteilen wurden die nachfolgend beschriebenen

mechanischen Prüfungen durchgeführt.

2. Vorgehensweise wie unter 1., jedoch wurden zunächst Schnittglas mit einer Ausgangslänge von 4 mm (Cratec® 152A14C der Fa. OCF) und das in Granulatform vorliegende Kunststoffmaterial in einem Mischaggregat (Fa. Maguire) vermengt und anschließend gemeinsam mit dem chemischen Treibmittel in den Einzugstrichter der Spritzgießmaschine eindosiert.

3. Vorgehensweise wie 2., jedoch wurde als physikalisches Treibmittel überkritisches CO₂ (1 Gew.-%, bezogen auf die Spritzformmasse) über eine Kolbenpumpe in die Meteringzone des Plastifizieraggregates eingespritzt.

4. Vorgehensweise wie 2., jedoch wurde als Kunststoffmaterial ein glasfaserverstärkter PBT/ASA-Blend (Ultradur® S 4090 G6, BASF AG) bei einer Schmelztemperatur von 270°C verarbeitet.

Die Beispiele 1. bis 4. wurden wiederholt, jedoch ohne Verwendung eines Treibmittels (Beispiele V1. bis V4.).

An allen gemäß den Beispielen 1 bis 4 und 1V bis 4V erhaltenen Verbundformteilen wurden Zug- und Schlagbiegeversuche durchgeführt. Die Steifigkeit, Zähigkeit und thermische Längenausdehnung wurde jeweils längs und quer zur Fließrichtung der Schmelze im Verbundformteil bestimmt. Der Quotient der vorgenannten längs- und quer-Kennwerte ist ein Maß für die Anisotropie der Verbundformteile. Je geringer dieser Quotient ist, um so geringer ist die Anisotropie (Idealwert 1).

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:
<ELE
ID=18/1>Tabelle<VER NB=1> <EMI ID=18/1 HE=82 WI=152
TI=TAB> <VER NB=1>

[CLAIMS]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbundformteilen, bei dem man
 - a) eine Ein- oder Mehrschichtfolie in ein Werkzeug einlegt.
 - b) die gegebenenfalls tiefgezogen oder thermogeformt ist oder wird,
 - c) diese Folie im Spritzguss- oder im Pressverfahren mit einem schmelzförmigen Kunststoffmaterial, das ein porenbildendes Treibmittel

und Fasermaterial enthält, hinterspritzt bzw. hinterpresst und

- d) das Verbundformteil dem Werkzeug entnimmt.

Procedure for the production of group shaped parts, with which one A) an in or a mehrschichtfolie into a tool inserts. b) those if necessary punched or thermalformed is or becomes, C) this foil in the injection moulding or in the pressing with a schmelzeformigen plastic material, which contains a propellant and a synthetic material of pore screen end, behind-squirted and/or behind-presses and) the group shaped part the tool infers from D.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbundformteilen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Pressverfahren das Strangablege-, Vorform- oder Quellflussverfahren eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein chemisches Treibmittel eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel thermisch oder strahlungsinduziert flüchtige Bestandteile abspaltet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Abspaltung flüchtiger Bestandteile aus den chemischen Treibmitteln vollständig oder nahezu vollständig erst nach Eintrag des Treibmittel enthaltenden Kunststoffmaterials in das Formwerkzeug stattfindet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einschichtfolie aus Copolyestern oder aus einer Mischung enthaltend Polyamide und Polyethylenionomere gebildet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrschichtfolie sich zusammensetzt aus, in dieser Reihenfolge, mindestens einer Substratschicht (1), gegebenenfalls mindestens einer Zwischen- oder Dekorschicht (2), und mindestens einer transparenten Deckschicht (3).

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratschicht (1) ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylsulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen, die Zwischenschicht (2) Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide, Poly(meth)acrylnitril, ASA-Polymerisate, ABS-

Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyvinylchlorid oder deren Mischungen, und die Deckschicht

(3) Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, amorphes Polyamid, SAN-Polymerisate, Polyethersulfone, Polysulfone oder deren Mischungen enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht aus einem UV-vernetzbaren Harz besteht.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kunststoffmaterial ASA- oder ABS- Polymerisate, SAN-Polymerisate, Poly(meth)acrylate, Polyethersulfone, Polybutylenterephthalat, thermoplastische Polyurethane, Polycarbonate, Polypropylen, Polyethylen oder deren Mischungen einsetzt.

11. verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial Glas-, Kohlenstoff- oder Naturfasern verwendet.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als chemische Treibmittel Azodicarbonsäurediamid, Sulfohydrazide, Semicarbazide, Zitronensäure und deren Ester, Peroxo-, Triazin-, Tetrazol-, Tetrazon- oder Tetraminverbindungen, Alkali- oder Erdalkalcarbonate oder -bicarbonate, oder als physikalische Treibmittel Ethanol, Dimethylether, n- Butan, n- oder i-Pantan, Cyclopantan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Kohlendioxid oder Stickstoff verwendet.

13. Verbundformteile erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Verwendung der Verbundformteile gemäß Anspruch 13 als Karosserieinnen- oder außenbauteile oder als Bauteile für den Schiffs- und Flugzeugbau oder als Bauteile für Haushalts- oder Elektrogeräte.

* * * * *